

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054579

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/66
H01L 21/304
H01L 21/324

(21)Application number : 09-220830

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 31.07.1997

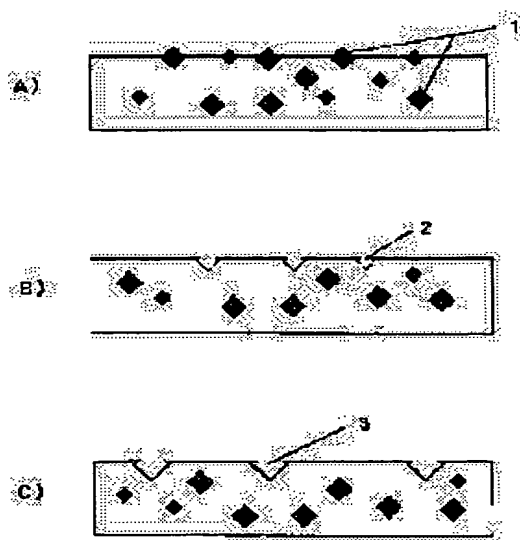
(72)Inventor : KOIKE YASUO

(54) EVALUATION OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable observation on the entire surface of substrate to a predetermined depth in a wide range and with high sensitivity, and evaluation from the observation, by increasing the size of pits formed by etching and exposing the surface of the substrate, and measuring a pit density by a laser foreign matter detecting device.

SOLUTION: Oxygen precipitates 1 are cleaned with aqueous solution having HF concentration of 20 to 50% for about 30 minutes, thus the oxygen precipitates 1 exposed on the surface of a wafer are dissolved. The HF cleaning forms pits 2 on the wafer surface. The density of pits 2 is measured by the laser foreign matter detecting device. The current minimum detection size of the laser foreign matter detecting device is about 110 nm. If there is a pit of a size smaller than this size, all the pits cannot be measured. Accordingly, cleaning is performed 5 to 10 cycles (10 minutes/cycle) by using alkali cleaning liquid composed of $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, attaining a comparatively large amount of silicon etching. The cleaning greatly changes the width of pits 3. Next, the laser foreign matter detecting device may detect oxygen precipitates of about several 10 nm, in defective distribution on the entire wafer surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-54579

(43)公開日 平成11年(1999) 2月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/66

H 0 1 L 21/66

L

21/304

3 2 1

21/304

3 2 1 A

21/324

21/324

T

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-220830

(22)出願日

平成9年(1997) 7月31日

(71)出願人 000205351

住友シチックス株式会社

兵庫県尼崎市東浜町1番地

(72)発明者 小池 康夫

佐賀県杵島郡江北町大字上小田2201番地

住友シチックス株式会社内

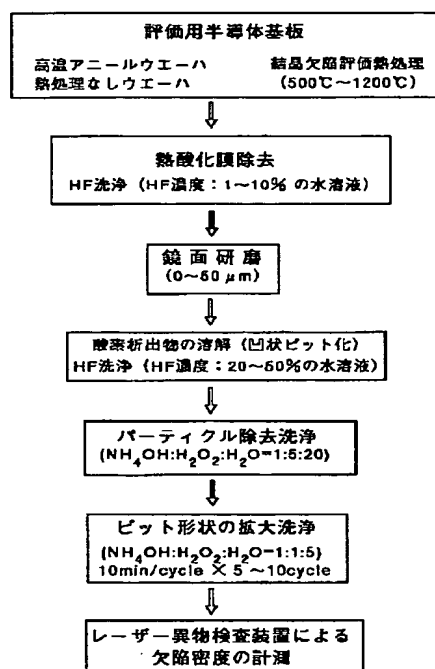
(74)代理人 弁理士 押田 良久

(54)【発明の名称】 半導体基板の評価方法

(57)【要約】

【課題】 高温処理を施したものや、デバイスプロセスを想定した熱処理を行った半導体基板の表面近傍に存在する微小酸素析出物を基板全面の広範囲にかつ高感度に簡便に計測する方法。

【解決手段】 HF洗浄を行い、酸化物を除去し凹状のピット形状にした後、アルカリ洗浄を行いシリコン基板をエッチングすることで、レーザー異物検出装置にて検出可能なピットサイズに変化させ、レーザー異物検出装置でピット密度を計測することにより、表面から計測を行いたい領域のみの情報が得られる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所要の熱処理を施した半導体基板に対して、該熱処理により形成された熱酸化膜を除去し、表面から評価予定領域まで鏡面研磨を行ってから HF 洗浄で基板表面の酸化析出物を除去してピットを露出させ、さらにアルカリ洗浄で基板表面をエッチングして露出させたピットのサイズを拡大し、レーザー異物検出装置にてピット数を計測する半導体基板の評価方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、CZ 法を用いて製造され、種々の熱処理を行った半導体基板における結晶欠陥を評価して結晶欠陥の少ない高品質な半導体基板を製造するための評価方法に係り、半導体基板の極表面近傍のバルク中に存在する微小酸素析出物の密度を、HF 洗浄で酸化物を除去してピットを露出させ、さらにアルカリ洗浄でピットサイズを拡大することにより、レーザー異物検出装置にて基板全面の広範囲に、かつ高感度に観察、評価可能にした半導体基板の評価方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 CZ（チョクラルスキー）法を用いて製造された半導体基板の表面近傍の結晶欠陥の完全性は、高温処理（1000℃～1200℃）を行うことでいくらか向上するが、完全ではなく、表面にエピタキシャル成膜したエピタキシャルウェーハと比べると不完全である。

【0003】 半導体デバイスを作製するために、半導体基板にはデバイス特性に影響を及ぼす領域、表面から 10 μm 深さ程度の領域に関しては、欠陥が存在しないことが望ましいが、一般にエピタキシャルウェーハを用いないかぎり、CZ 法で製造された半導体基板で前記領域を無欠陥とするのは困難であるのが現状である。

【0004】 しかし、エピタキシャル成膜することで基板のコストが高つくことなどから、MOS 型 LSI プロセス用の基板としては、高温処理を施した基板が広く用いられている。また、デバイスプロセスにおいても、500℃～1200℃の熱処理が予定されていることから、予め高温処理を施さなくても、デバイスプロセス熱処理で表面近傍の結晶欠陥の完全性は若干向上するが、高温処理を施した基板同様に完全なものではない。

【0005】 表面近傍に存在する結晶欠陥の種類に関しては、熱処理を行うことで、その温度が高温である程、基板の表面近傍には DZ（Deneuded Zone）層といわれる無欠陥層が深く形成されるが、実質は、1）空孔タイプの Grown-in 欠陥、2）微小な酸素析出物が存在しており、無欠陥層でないことは良く知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 これら半導体基板の表

2

面近傍に存在する結晶欠陥の密度を評価する方法としては、選択エッチング法、IR トモグラフィ法、OPP 法や Grown-in に関しては COP 評価法により計測されている。詳述すると、選択エッチング法は、主に結晶欠陥評価法として現在広く用いられており、M. Dash ET 法、Wright ET 法があげられるが、微小欠陥に対する検出感度は低く、ET 後の光学顕微鏡による観察時に欠陥と判断するのが極めて困難であり、Grown-in 欠陥を検出することは不可能である。

【0007】 Grown-in 欠陥を検出するための ET 法としては、Secco ET 法が上げられ、この方法で検出された欠陥を FPD（Flow Pattern Defect）、SPD（Secco Pit Defect）とよばれ、応用物理学会等で報告されているが、ET 時にパーティクルが付着してピットの密度を光学顕微鏡により正確に検出することが困難である。

【0008】 IR トモグラフィ法や OPP 法は、評価基板の全面を広範囲に評価するには数十時間を要し、表面からある領域の深さのみを評価しようとした場合、レーザー径の問題で 5 μm、10 μm ステップでの広い範囲での評価しかできず、狭い特定領域の評価には不適である。また、微小欠陥に対する検出感度は評価基板の表裏面の状態に大きく影響される場合があり、その際に堅守される欠陥密度が異常に高い値を示し、欠陥のみの密度を区別することが困難である。また、この評価法は熱処理を行っていない基板の Grown-in 欠陥の評価と熱処理を行った基板の表面近傍及び内部の欠陥情報を比較的広い範囲で評価するのには適しているが、1～2 μm の狭い範囲での評価はできない。

【0009】 COP 評価法は、アルカリ洗浄を繰り返して行うことにより、基板の Grown-in 欠陥の密度を基板全面の広範囲に評価することが可能であり、レーザー一面検機を用いて欠陥密度を計測する方法であるが、種々の評価熱処理を行った際には、COP が酸化膜に埋めこまれて欠陥の凹凸が小さくなるため、レーザー一面検機による欠陥検出が困難になったり、微小酸素析出物に関してはすでに酸化物であるため、欠陥の凹凸が小さくアルカリ洗浄のみでは欠陥検出が困難である。

【0010】 要するに、IR トモグラフィ法や OPP 法では計測領域が狭く、微小酸素析出物について半導体基板の全面の広範囲を高感度に評価するのは非常に困難であった。また、表面近傍のある領域のみの情報を得ようとした場合、レーザー径の問題で 5 μm、10 μm 間隔での広い領域での計測結果となるため、細かなステップでの計測が困難であった。

【0011】 この発明は、CZ 法を用いて製造された半導体基板に、例えば、高温処理を施したものや、デバイスプロセスを想定した熱処理（500℃～1200℃）などを行った半導体基板に関して、従来、半導体基板の表面近傍に存在する微小酸素析出物を基板全面の広範囲

3

にかつ高感度に簡便に計測する方法がなかったことに鑑み提案するもので、一般的なレーザー異物検出装置にて基板全面の広範囲にかつ高感度に所定の深さを観察、評価可能にした半導体基板の評価方法の提供を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】発明者は、熱処理された半導体基板の極表面近傍のバルク中に存在する微小酸素析出物の密度を広範囲にかつ高感度に観察可能な評価方法を目的に種々検討した結果、HF濃度20～50%の水溶液でHF洗浄を行い、酸化物を除去し凹状のピット形状にした後、アルカリ洗浄を行いシリコン基板をエッチングすることで、レーザー異物検出装置にて検出可能なピットサイズに変化させ、基板全面に存在する微小酸素析出物を広範囲にかつ高感度に評価可能であることを知見し、この発明を完成した。

【0013】すなわち、この発明は、所要の熱処理を施した半導体基板に対して、該熱処理により形成された熱酸化膜を除去し、表面から評価予定領域まで鏡面研磨を行ってからHF洗浄で基板表面の酸化析出物を除去してピットを露出させ、さらにアルカリ洗浄で基板表面をエッチングして露出させたピットのサイズを拡大し、レーザー異物検出装置にてピット密度を計測する半導体基板の評価方法である。

【0014】

【発明の実施の形態】この発明による評価方法は、図1に示す工程から構成される。

工程1： 半導体基板に結晶欠陥評価のための、例えば、500℃～1200℃の熱処理を施す、

工程2： 熱処理により形成された熱酸化膜を除去する、

工程3： 基板の表面近傍に存在する微小酸素析出物密度を計測するために、表面から狙いの領域（～50μm）まで鏡面研磨を行う、

工程4： HF洗浄により、半導体基板の表面に露出した析出物を溶解する、

工程5： HF洗浄時に付着したパーティクルを除去する、

工程6： アルカリ洗浄を行い、HF洗浄により溶解された凹状の微小ピットを拡大させる、

工程7： レーザー異物検査装置を用いてピット密度を計測する。

【0015】この発明において、結晶欠陥密度を計測しようとする半導体基板としては、CZ法で引き上げて鏡面加工されたウェーハに高温熱処理やIG処理を施したものや、それらとウェーハ加工されたままの状態のものに、デバイスプロセスを想定した結晶欠陥評価熱処理（500℃～1200℃）を施したものを対象とする。

【0016】上記熱処理を受ける半導体基板のほとんどは、酸化性及び非酸化性双方のガス雰囲気中で熱処理（5

4

00℃～1200℃）を行うため、熱酸化膜が形成されている。その酸化膜を除去するためにHF洗浄を行い、熱酸化膜を除去した後、計測を行う深さまで鏡面研磨を行う。

【0017】研磨時点では、図2A）に示すように、基板表面に露出した酸素析出物1が存在している。次にHF洗浄をおこなう。HF洗浄は、HF濃度が20～50%の水溶液で30分程度洗浄することで、ウェーハ表面に露出している酸素析出物1を溶解する。その後、HF洗浄時に付着したパーティクルを除去するが、具体的には、この発明で採用するアルカリ洗浄より、シリコンのエッチング量の少ないアルカリ洗浄液で洗浄を行う。

【0018】HF洗浄の溶解により、ウェーハ表面に図2B）に示すピット2が形成される。この形成されたピットは、この後にレーザー異物検査装置を用いて密度を計測するが、現在のレーザー異物検査装置の検出下限サイズは110nm程度であるため、これより小さいピットサイズが存在した場合、すべてのピットを計測することができない。

【0019】そこで、ピットサイズをレーザー異物検査装置にて計測可能な大きさまで拡大するため、NH₄OH/H₂O₂/H₂Oから構成されるシリコンエッチング量の比較的大きいアルカリ洗浄液を用い、10分/サイクルで5～10サイクル洗浄を行うことで、図2C）に示すごとくピット3の幅が大きく変化する。

【0020】次に、レーザー異物検査装置を用い計測を行うことで、ウェーハ全面の欠陥分布を、数十nm程度の非常に小さい酸素析出物の検出も高感度に行うことが可能である。

【0021】

【実施例】

実施例1

評価基板として、CZ法で引き上げられた6インチシリコンp（100）ウェーハを用いた。初期酸素濃度は $4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、比抵抗は $5 \Omega \cdot \text{cm}$ である。このサンプルに800℃で2時間の熱処理を非酸化性ガス雰囲気で行い、バルク中に酸素析出核を形成させ、1000℃で16時間の熱処理を酸化性ガス雰囲気で行い、形成した酸素析出物を成長させた熱処理ウェーハを作製した。

【0022】このウェーハ表面に確実に酸素析出物を露出させるため、熱酸化膜を除去した後に鏡面研磨を20μm施した。まず、その状態のウェーハ基板に選択エッチング（Wright Etch 1min）を行い、基板表面に存在するエッチピット密度を計測したところ75/cm²であった。これは、エッチング法での酸素析出物密度計測結果である。

【0023】先にエッチング法にて計測を行ったサンプルと同一の熱処理及び20μm研磨を行ったサンプルロットにて酸素析出物が基板表面に露出した状態（工程

5

3)でのピット密度を、レーザー異物検査装置(Ten
cor Surfscan)の計測マップとして図3
A)に示すごとく、 $5/\text{cm}^2$ であった。

【0024】次に、HF濃度30%の水溶液にて30分
洗浄、及び $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:5:20$ の
アルカリ洗浄液で10分洗浄し、酸素析出物を溶解した
後(工程5)のピット密度を、レーザー異物検査装置の
計測マップとして図3B)のごとく、 $90/\text{cm}^2$ であっ
た。

【0025】 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ の 10
アルカリ洗浄液で10分/サイクルで5サイクル洗浄を
行った後(工程7)のピット密度を、レーザー異物検査
装置の計測マップとして図3C)に示すごとく、 188
 $/\text{cm}^2$ であった。

【0026】図3に明らかなように、工程5、すなわち
HF洗浄後にパーティクル除去が完了した後のピット密
度に比べ、工程7、すなわちこの発明の方法完了時では
約2倍のピット密度となっている。また、先の選択エッ
チング法と比べても約2倍の密度を検出できている。

【0027】次に、サンプルの上記工程5及び工程7の 20
状態でのピットサイズをAFMにより計測した。計測結
果を図4に示す。工程5では幅 $50\sim120\text{nm}$ 、深さ
 $30\sim80\text{nm}$ であるのに対し、工程7では、幅 120
 $\sim250\text{nm}$ 、深さ $50\sim120$ と、幅は約2倍の大き
さに変化している。これは、上記工程5ではレーザー異
物検出装置にて検出できなかった数十nmの微小酸素析
出物が、工程7で検出可能となったことを表している。

【0028】実施例2

評価基板として、CZ法で引き上げられた6インチのシ
リコンp(100)ウェーハを用いた。初期酸素濃度は 30
 $1.5\times10^{17}\text{atoms}/\text{cm}^3$ 、比抵抗は $10\Omega\cdot\text{cm}$
である。このサンプルに下記熱処理条件のごとく、D
Z層を形成するための高温熱処理(酸性ガス雰囲気)と、
バルク中の内部にIG(酸素析出核)を形成する熱処理
(非酸化性ガス雰囲気)と、その酸素析出核を成長させる
ための熱処理(酸性ガス雰囲気)を行い、評価基板を作製した。

【0029】評価基板

A) DZ層 $10\mu\text{m}$ 酸素析出物密度 5×10^5
 $/\text{cm}^2$ 40

熱処理条件 $1100^\circ\text{C}\times1\text{hr}\rightarrow800^\circ\text{C}\times3\text{hr}\rightarrow$
 $1000^\circ\text{C}\times16\text{hr}$

B) DZ層 $20\mu\text{m}$ 酸素析出物密度 4×10^5
 $/\text{cm}^2$

熱処理条件 $1150^\circ\text{C}\times1\text{hr}\rightarrow800^\circ\text{C}\times3.5\text{hr}\rightarrow$
 $1000^\circ\text{C}\times16\text{hr}$

C) DZ層 $30\mu\text{m}$ 酸素析出物密度 6×10^5
 $/\text{cm}^2$

熱処理条件 $1200^\circ\text{C}\times1\text{hr}\rightarrow800^\circ\text{C}\times4\text{hr}\rightarrow$
 $1000^\circ\text{C}\times16\text{hr}$ 50

6

【0030】なお、上記評価基板のDZ層及び酸素析出
物密度は、選択エッチング(Wright Etch
5分)を施した後の光学顕微鏡による基板の断面からの
計測結果であり、この発明による評価にもちいるシリコ
ンウェーハと同一ロットのサンプルである。

【0031】熱処理を施して準備した評価基板には熱酸
化膜が形成されているため、HF濃度10%の水溶液で
洗浄を行い、熱酸化膜を除去した後、DZ層内の欠陥密
度分布評価を行うため、鏡面研磨にて、表面の0, 2,
4, 6, 10, $30\mu\text{m}$ 深さまで研磨を施し、基板表面
に突き出ている酸素析出物を溶解するためにHF濃度3
0%の水溶液で洗浄を行った。

【0032】さらに、ピット形状を大きくするために、
 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ のアルカリ洗浄
液にて10分/サイクルで5サイクル実施した後、レー
ザー異物検査装置により欠陥個数を計測した。その計測
結果を図5(B)に示す。計測密度は、レーザー異物検
出装置より検出した面積あたりの密度をアルカリ洗浄5
サイクル行った時のエッチング量で体積換算した密度で
ある。

【0033】また、同一ロットのサンプルで同一の評価
熱理を行った基板を別に作製し、OPPによる比較評価
を実施し、DZ層内の欠陥密度分布を計測した。計測し
た欠陥密度を図5A)に示す。図に示すごとくOPPに
よる場合は、表面から $5\mu\text{m}$ までの計測密度は有位差が
みられず、DZ層の位置を振っても極表面近傍の欠陥密
度には差がない結果である。

【0034】次に、この発明による計測結果は、DZ層
の狭い基板ほど表面の浅い領域の欠陥密度は高く、逆に
DZ層の深い基板ほど表面の浅い領域の欠陥密度は低い
結果が得られ、DZ層が深いほど基板表面近傍の欠陥密
度は少なくなる傾向が明確に計測できている。また、細
かいステップでの計測が可能であるため、所定領域のみ
の計測等に最適であることが分かる。

【0035】

【発明の効果】この発明は、所望の高温処理を施したも
のや、デバイスプロセスを想定した熱処理($500^\circ\text{C}\sim$
 1200°C)などを行った半導体基板に関して、半導体
基板の表面近傍に存在する微小酸素析出物を基板全面の
広範囲にかつ高感度に簡便に計測できるもので、特に、
表面から計測を行いたい領域のみの情報を採取すること
も可能であり、高品質半導体基板の開発のための評価手
段としても有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による評価工程を示す工程説明図であ
る。

【図2】A)～C)はこの発明による評価工程における
酸素析出物の形状変化を示す説明図である。

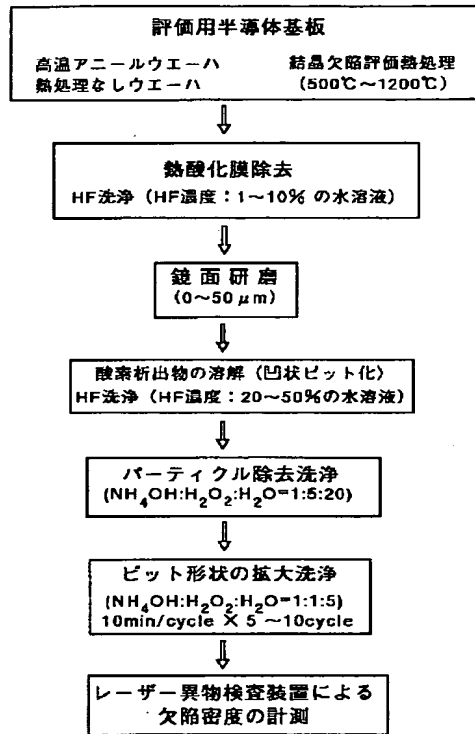
【図3】A)～C)はレーザー異物検出装置で検出した
酸素析出物の基板の全面マップを示す説明図である。

7

【図4】A) はピットのサイズを示す説明図であり、B)、C) はこの発明による評価工程5、工程7におけるAFMによるピットのサイズを示すグラフである。

【図5】A) はOPP法による基板評価結果を示す深さとピット密度とのグラフ、B) はこの発明による基板評*

【図1】



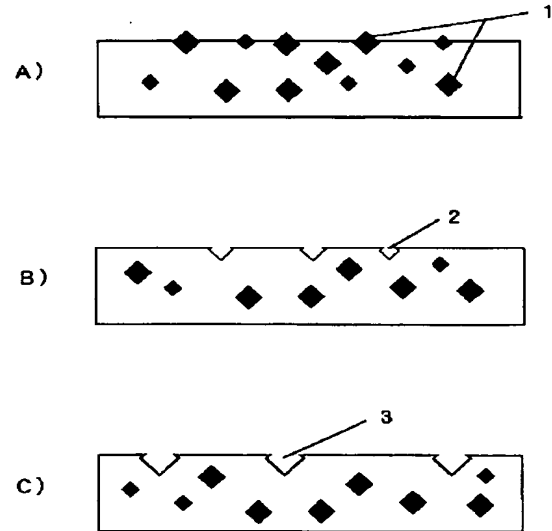
8

*価結果を示す深さとピット密度とのグラフである。

【符号の説明】

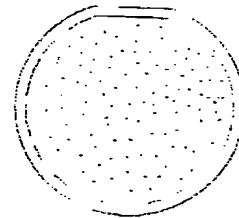
- 1 酸素析出物
2, 3 ピット

【図2】

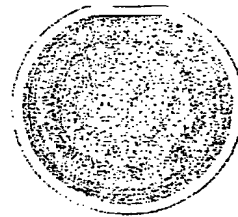


【図3】

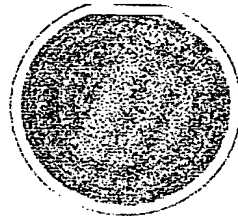
A) 工程3



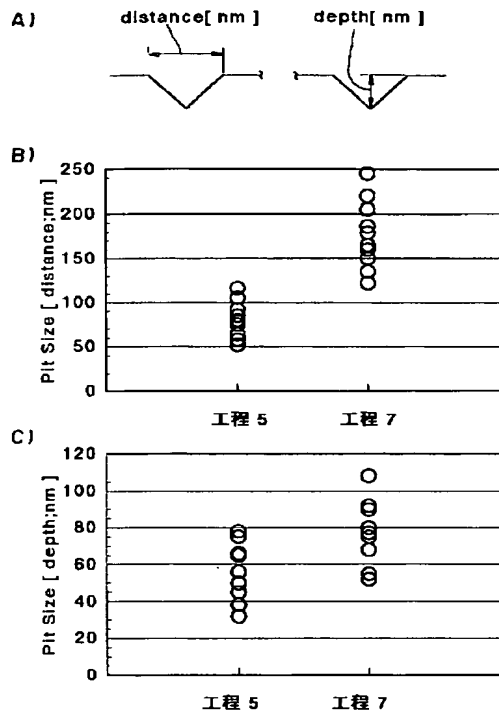
B) 工程5



C) 工程7



【図 4】



【図 5】

